

doi: 10.3788/gzxb20134202.0139

利用 p 型掺杂技术制备的高效有机电致发光器件

陈宇, 王鹏, 郭闰达, 岳守振, 赵毅, 刘式墉

(集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区; 吉林大学 电子科学与工程学院, 长春 130012)

摘 要: 利用氧化钼(MoO_x)作为 p 型掺杂剂, 以掺杂层 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl(CBP): MoO_x 作为空穴注入层, 制备了一种结构为 ITO/ MoO_x /CBP : MoO_x /CBP/CBP: tris(2-phenylpyridine)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(Bphen)/LiF/Al 的有机电致发光器件. 器件中 CBP 同时作为空穴注入层、空穴传输层以及发光层母体材料, 这种结构具有结构简单同时能有效降低空穴注入势垒等优点. 研究发现, 随着空穴注入层厚度的增加, 器件的电流密度增加, 表明 p 型掺杂层的引入能够有效增强空穴的注入; 通过优化器件空穴注入层与空穴传输层厚度, 器件性能有所提高, 最大电流效率为 29.8 cd/A, 可以认为合理的优化空穴注入层和空穴传输层的厚度, 使载流子在发光层中的分布更加平衡是提高器件发光效率的主要原因. 值得指出的是, 从电流效率最大值到亮度为 20 000 cd/m^2 时, 优化后器件的效率衰减仅为 17.7%, 而常规器件的效率衰减则为 62.1%, 优化后器件效率衰减现象得到了明显的改善. 分析认为优化后的器件中未掺杂的 CBP 有助于展宽激子形成区宽度, 进而减弱了三线态-三线态湮灭、三线态-极化子淬灭现象, 激子形成区的展宽是改善效率衰减的主要原因.

关键词: 有机电致发光器件; p 型掺杂; 效率衰减

中图分类号: TN383.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)02-0139-5

Highly Efficient Organic Light-emitting Devices Achieved by p-type Doped Hole Injection Layer

CHEN Yu, WANG Peng, GUO Run-da, YUE Shou-zhen, ZHAO Yi, LIU Shi-yong
(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics; College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Organic light-emitting devices based on molybdenum oxide (MoO_x) doped 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) as a p-type doping hole injection layer was demonstrated. The devices comprise the following structure: ITO/ MoO_x /CBP : MoO_x /CBP/CBP: tris(2-phenylpyridine)iridium (III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)/LiF/Al, where CBP acts as hole injection layer (HIL) and hole transport layer (HTL) as well as the host material of emitting layer (EML). The simple structure also has the benefit of lowering the injection and transporting barrier of holes. With the thickness of HIL increasing, the current density of device increases, indicating the p-type doping layer has a good performance of enhancing the holes injection. The performance of the device can be improved through optimizing the thickness of HIL and HTL. The maximum current efficiency of optimized device is 29.8 cd/A, which can be attributed to the more balanced distribution of carrier in EML. It is noteworthy that the efficiency roll-off of optimized device is only 17.7% between maximum and 20 000 cd/m^2 , comparing to that of conventional device (62.1%). The undoping CBP layer in optimized device can help to extend the distribution zone of excitons, reducing the possibility of triplet-

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(No. 2010CB327701)和国家自然科学基金(No. 60977024)资助

第一作者: 陈宇(1987-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为有机电致发光器件. Email: jlu_chenyu@163.com

导师(通讯作者): 赵毅(1968-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为有机光电器件. Email: zhao_yi@jlu.edu.cn

收稿日期: 2012-08-31; 录用日期: 2012-10-17

triplet annihilation and triplet-polaron annihilation, this can be accounted for the improved efficiencies and reduced efficiency roll-off.

Key words: Organic light-emitting devices; P-type doping; Efficiency roll-off

0 引言

自从1987年C. W. Tang等人^[1]报道有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Devices, OLED)以来, OLED由于其驱动电压低、发光效率高、功耗低、视角宽、响应速度快、可制备成柔性器件等突出优点,在平板显示与固态照明领域引起了广泛关注^[2-6]. 同荧光有机电致发光器件相比,磷光器件由于能实现近100%的内量子效率^[7],因此被广泛应用于有机电致发光领域. 对于有机电致发光器件而言,较低的工作电压对于提高器件的功率效率及寿命有着重要的意义. 从另一方面看,为了满足有源矩阵驱动有机电致发光器件的需要,器件也必须工作在较低的电压下(3~5 V)^[8]. 然而,大多数磷光器件需要较高的工作电压,传输层材料与发光层母体材料之间能级的不匹配也一定程度上提高了器件的工作电压;同时磷光器件的最大效率通常在较低的电流密度与亮度下获得. 并且,随着器件电流密度的升高,器件的效率迅速衰减^[7],这种效率衰减现象也极大地限制了磷光有机电致发光器件的实际应用.

近年来兴起的有关有机半导体的电学掺杂技术,为设计和制备低驱动电压和高效率的 OLED 提供了新的思路^[9-10]. 电学掺杂分为 n 型掺杂与 p 型掺杂, p 型掺杂中掺杂剂的角色类似于受主. 到目前为止,已经有许多种 p 型掺杂剂材料被报道,如 F4-TCNQ^[11], MoO_x^[12] 等,其中 MoO_x 由于具有稳定性好、价格低廉、熔点相对不高等优点而备受关注. 众所周知,作为磷光 OLED 中的母体材料通常具有一定的空穴传输能力. 能否利用 p 型掺杂技术,将具有一定空穴传输能力的母体材料作为空穴注入层(Hole Injection Layer, HIL),这对简化器件结构设计、提高器件的实用价值有一定的指导意义,而这方面的报道却较为少见.

本文将 p 型掺杂剂 MoO_x 掺入到一种母体材料 CBP 中,制备了一组低工作电压,高效的有机电致发光器件. 通过优化器件中空穴注入层与空穴传输层(Hole Transport Layer, HTL)的厚度,器件电流效率较常规器件有所提高;从电流效率最大值到亮度为 20 000 cd/m² 时,优化后器件的效率衰减仅为 17.7%,而常规器件的效率衰减则为 62.1%,优化后的器件效率衰减现象得到了明显的改善. 此外,文中还对 p 型掺杂的作用机理进行了研究与讨论.

1 实验

首先将 ITO 衬底分别用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗,再用丙酮、乙醇、去离子水分别超声 10 min,然后放入烘箱内烘干. 器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行. 生长过程中,系统的真空度维持在 4.0×10^{-4} Pa 左右,生长完有机层及阴极缓冲层 LiF 之后,将器件转移到金属室生长 Al 阴极. 材料生长的厚度和生长速率由膜厚控制仪实时监控,生长速率控制在 0.1 nm/s 左右. 器件的电致发光光谱,色坐标与电压-电流-亮度曲线由美国 PR650 亮度-光谱测试仪和美国 Keithley-2400 测试仪组成的测试系统测量. 薄膜的吸收谱则由日本岛津公司的 UV3600 分光光度计测得. 所有器件都未经封装,在大气环境下进行测量.

首先在 ITO 衬底上生长了一层 2 nm MoO_x 作为阳极缓冲层,虽然 2 nm MoO_x 不足以形成均匀致密的薄膜,但已经有报道表明^[17], MoO_x 缓冲层的引入,不仅可以降低 ITO/有机层之间的界面势垒,而且还可以增加 ITO/有机界面的粘合程度,增大空穴注入能力,从而改善器件的性能. 实验中采用掺杂 15% MoO_x 的 CBP 作为空穴注入层,同时 CBP 也作为空穴传输材料,而电子传输材料则采用 40 nm Bphen,阴极采用 LiF/Al 复合电极. Ir(ppy)₃ 作为绿光磷光材料掺入到 CBP 母体中,掺杂浓度为 6%,发光层厚度为 10 nm. 而常规对比器件中,40 nm m-MTDATA: MoO_x 作为空穴注入层,10 nm Ir(ppz)₃ 作为空穴传输层及激子阻挡层.

2 结果与讨论

2.1 P 型掺杂层对器件性能的影响

首先,为了初步分析 MoO_x 掺杂对器件性能的影响,本文制备了如下结构的器件 ITO/MoO_x/HIL (40 nm)/CBP (10 nm)/CBP: Ir(ppy)₃ (10 nm)/Bphen (40 nm)/LiF/Al, 其中器件 A₁ 中 HIL 为未掺杂的 CBP; 器件 A₂ 中 HIL 为 CBP: MoO_x; 器件 A₃ 中 HIL 为未掺杂的 NPB; 器件 A₄ 中 HIL 为 NPB: MoO_x.

图 1 为器件的电流密度-电压特性曲线. 从图中可以看出,掺杂有 MoO_x 的器件都比未掺杂的器件的电流密度有了明显的提高,特别是对于 CBP,在 6.5 V 下,未掺杂的器件 A₁,其电流密度仅为 3.585 2 mA/cm²,而掺杂 MoO_x 后的器件 A₂ 的电

流密度为 665.58 mA/cm^2 . 可见掺杂 MoO_x , 能有效地提高空穴的注入.

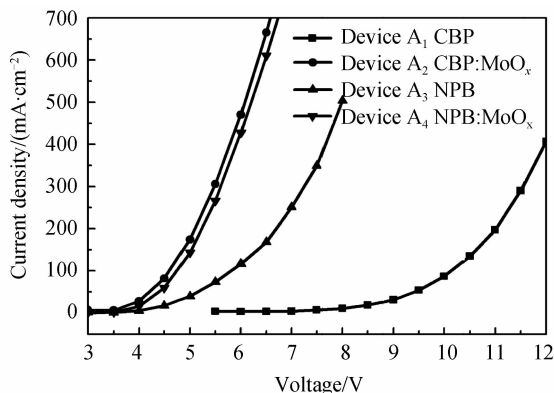


图1 器件 $A_1 \sim A_4$ 电流密度-电压特性曲线
Fig. 1 Current density-voltage characteristics of devices $A_1 \sim A_4$

2.2 P 型掺杂层厚度的优化

为了进一步研究 p 型掺杂层厚度对器件性能的影响, 制备了如下结构的器件 $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{CBP}:\text{MoO}_x (x \text{ nm})/\text{CBP} (50-x \text{ nm})/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3 (10 \text{ nm})/\text{Bphen} (40 \text{ nm})/\text{LiF}/\text{Al}$, 其中 $x=30, 40, 50$, 分别记为器件 B_1, B_2 和 B_3 , 同时保证 HIL 与 HTL 总厚度为 50 nm . B_4 为常规对比器件. 器件 $B_1 \sim B_4$ 的电流密度-电压特性曲线如图 2, 在相同的电压下, $\text{CBP}:\text{MoO}_x$ 作为 HIL 的器件 (器件 B_1, B_2 和 B_3) 的电流密度均比常规器件 B_4 高; 同时随着 p 型掺杂层厚度的提高, 器件电流密度有所提高, 上述现象表明 p 型掺杂层的引入降低了空穴注入势垒, 进而可以有效的提高空穴的注入.

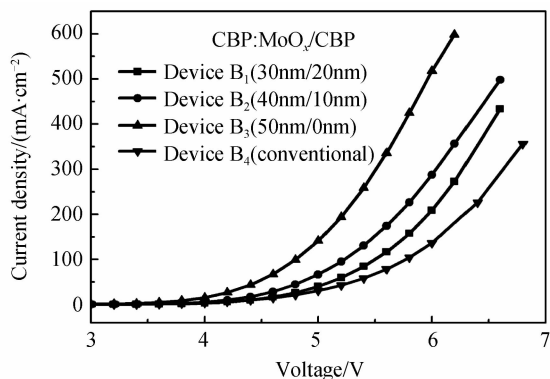


图2 器件 $B_1 \sim B_4$ 电流密度-电压特性曲线
Fig. 2 Current density-voltage characteristics of devices $B_1 \sim B_4$

从器件 $B_1 \sim B_4$ 的亮度-电压特性曲线 (图 3) 可以看出, 所有的器件的开启电压均在 3 V 左右; 在相同电压下, 拥有 p 型掺杂层和 CBP 作为 HTL 的器件 (即器件 B_1 和 B_2) 的亮度较器件 B_3 和 B_4 高, 一个有趣的现象是, 器件 B_3 的亮度反而比常规器件 B_4 低, 从上面的分析可以看出, 器件 B_3 空穴注入较强, 而电子注入较弱, 载流子在发光区中的不平衡而

产生的三线态-极化子淬灭现象是导致器件 B_3 亮度降低的一个原因, 同时掺杂层中有一部分 Mo 原子扩散到发光层形成淬灭中心, 也是导致其亮度下降的另一个原因. 器件 B_1, B_2 和 B_4 的最大亮度分别为 $66\ 300 \text{ cd/m}^2, 54\ 630 \text{ cd/m}^2, 25\ 460 \text{ cd/m}^2$, 显然 p 型掺杂后器件最大亮度也有所提高, 这可以归因为 p 型掺杂层一定程度上提高了器件表面平整度, 进而使器件稳定性有所提高, Xie^[8] 等人在相关文章中也报道了类似的现象. 图 3 中的插图为器件在电压为 5 V 时归一化光谱, 所有的器件的主发光峰均在 508 nm 处, 来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光, 同时光谱中没有其他的杂峰, 表明从母体 CBP 到磷光染料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 能量转移较为充分.

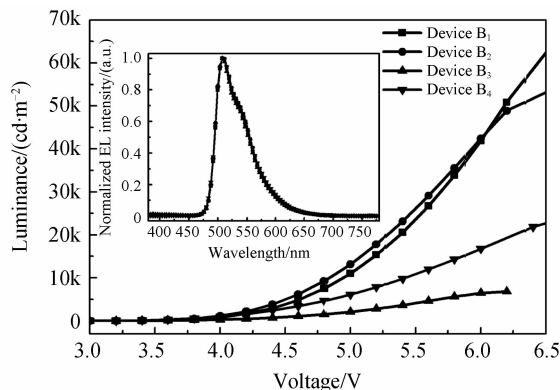


图3 器件 $B_1 \sim B_4$ 亮度-电压特性曲线 (插图为器件在 5 V 下的归一化光谱)

Fig. 3 Luminance-voltage characteristics of devices $B_1 \sim B_4$ (Inset: Normalized EL spectra of devices $B_1 \sim B_4$ at driving voltage of 5 V)

器件 $B_1 \sim B_4$ 电流效率 (a) 和功率效率 (b) 随亮度变化的曲线如图 4. 在相同亮度下, 器件 B_1 的电流效率最优, 其最大电流效率为 29.8 cd/A , 略高于常规器件 B_4 的最大电流效率 (27.2 cd/A). 众所周知, OLED 中的空穴电流要大于电子电流, 空穴和电子的注入是不平衡的, 而 MoO_x 掺杂层的引入又增大了空穴的注入, 进一步加剧了这种不平衡 (从图 2 中器件电流密度-电压特性曲线可以得到验证), 而在器件 $B_1 \sim B_3$ 中, 器件 B_1 的载流子注入平衡性要优于器件 B_2 和 B_3 , 故器件 B_1 的性能较好. 器件 B_3 中三线态-极化子淬灭现象严重以及淬灭中心的存在是导致效率跌落的主要原因. 虽然器件 B_1 中载流子注入平衡性不如常规器件 B_4 , 但是, 器件 B_1 中过剩的空穴会在 EML/Bphen 界面积累, 从而形成一定的内建电场, 这在一定程度上又促进了电子的注入, 进而增加了发光区中激子浓度, 所以器件 B_1 效率较常规器件 B_4 有所升高. 更为重要的是, 在较高的亮度 ($20\ 000 \text{ cd/m}^2$) 下, 器件 B_1 电流效率仍保持在一个较高的值 (24.5 cd/A), 而器件 B_4 则迅速衰

减到 10.3 cd/A;由最大值到 20 000 cd/m² 的亮度下,器件 B₁ 和 B₄ 电流(功率)效率衰减分别为 17.7%(35.8%)和 62.1%(78.7%),器件 B₁ 效率衰减现象得到了明显的改善.对于一般的磷光器件,在激子浓度很高的状态下三线态-三线态湮灭、三线态-极化子淬灭等现象明显加剧^[13-14].本文认为常规器件 B₁ 中激子阻挡层 Ir(ppz)₃ 的存在,一定程度上增加了 Ir(ppz)₃/EML 界面处激子的浓度,进而导致三线态-三线态湮灭现象加剧,这是器件 B₁ 效率衰减的一个原因.此外,研究发现,由于器件 B₁ 中未掺杂的 CBP 层紧邻着发光区,部分在发光区中形成的激子会扩散到未掺杂的 CBP 层,最终这部分激子又会回到 Ir(ppz)₃ 染料分子上复合发光^[15-16],以上过程一定程度上展宽了激子形成区的宽度,减小了发光区中三线态激子的浓度,从而减小了三线态-三线态湮灭,进而导致器件 B₁ 的性能有所提高.

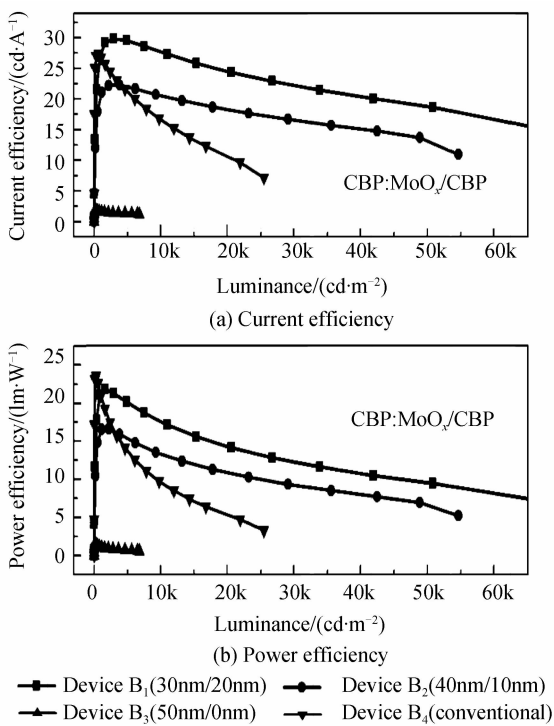


图4 器件 B₁~B₄ 电流效率(a)和功率效率(b)的亮度特性曲线

Fig. 4 Current efficiency (a) and power efficiency (b) versus luminance characteristics of devices B₁~B₄

2.3 p型掺杂层作用机理的分析

为了进一步分析 p 型掺杂层的作用机理,制备了两个器件,器件 C₁ 的结构为石英衬底/CBP (40 nm),器件 C₂ 的结构为石英衬底/CBP:MoO_x (40 nm),并测量了 CBP 掺杂前后薄膜的吸收谱.

从图 5 中可以观察到从 410 nm 到 500 nm 波段,MoO_x 掺杂后的 CBP 有一个明显的电子转移带,而在纯的 CBP 薄膜中没有观察到这种额外的吸收带.这归因于 MoO_x 能够从 CBP 中接受电子,并

且形成电荷转移络合物,即 MoO_x⁻/CBP⁺.因此,可以断定在热平衡下在 MoO_x 掺杂的薄膜中形成了电荷转移络合物,对载流子的形成是有一定促进作用的.同时我们也制备了“单载流子”器件,器件结构为 ITO/CBP:MoO_x(x nm)/CBP(30-x nm)/NPB (40 nm)/Al,其中 x=0,10,20,30,分别记为器件 D₁、D₂、D₃ 和 D₄.从单载流子器件的电流密度-电压曲线(图 6)可以看到,随着 p 型掺杂层厚度的提高,器件电流密度逐渐提高,这再次证明了电荷转移络合物所产生的载流子有助于掺杂层中电导率的改善.同时 p 型掺杂层的引入,能一定程度上降低了空穴的注入势垒,这已被相关文章报道^[18],以上两种机制共同作用的结果,导致掺杂层中空穴注入的增强.

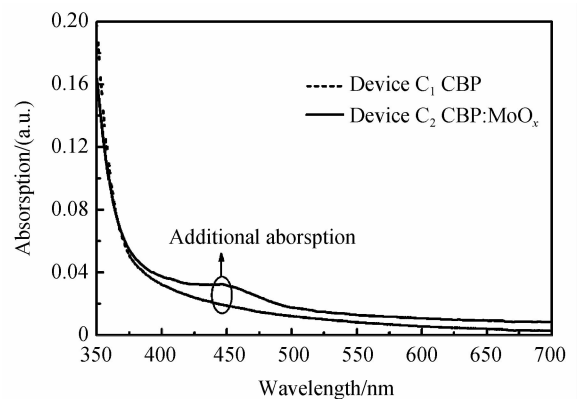


图5 器件 C₁、C₂ 的吸收谱

Fig. 5 Absorption spectra of devices C₁ and C₂

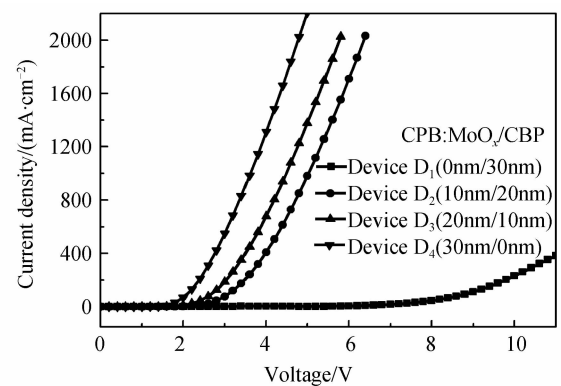


图6 单载流子器件 D₁~D₄ 电流密度-电压特性曲线

Fig. 6 Current density-voltage characteristics of single carrier devices D₁~D₄

3 结论

本文利用 p 型掺杂技术,使得宽带隙的母体材料 CBP 成为了性能优异的空穴注入材料,并以此制备了一组高效的有机电致发光器件.高电导的 p 型掺杂层对于降低器件工作电压提高器件稳定性有一定的作用.同时 CBP 还作为空穴传输层与发光层母体材料,这种结构大大降低了空穴从阳极到发光层

之间的注入及传输势垒. 通过优化器件中空穴注入层与空穴传输层的厚度, 器件电流效率较常规器件有所提高, 最大值为 29.9 cd/A, 更重要的是, 器件效率衰减现象得到了明显的改善. 实验表明通过这种结构制备的器件性能优越, 同时还具有结构简单、易于制备等优点.

参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, **51**(12): 913-915.
- [2] D'ANDRADE B W, FORREST S R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting [J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(18): 1585-1595.
- [3] D'ANDRADE B W, HOLMES R J, FORREST S R. Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer[J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(7): 624-628.
- [4] SUN Y, GIEBINK N C, KANNO H, *et al.* Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices[J]. *Nature*, 2006, **440**(7086): 908-12.
- [5] WANG Q, DING J, MA D, *et al.* Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: fabrication and emission-mechanism analysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(1): 84-95.
- [6] GATHER M C, KHENEN A, MEERHOLZ K. White organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2010, **23**: 233-248.
- [7] BALDO M A, FORREST S R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. *Nature*, 1998, **395**(9): 151-154.
- [8] XIE G, XUE Q, CHEN P, *et al.* Highly efficient and low-cost top-emitting organic light-emitting diodes for monochromatic microdisplays[J]. *Organic Electronics*, 2010, **11**(3): 407-411.
- [9] YANG Hui-shan, CHENG Jia-li, ZHAO Yi, *et al.* Improved efficiency of organic light-emitting devices utilizing doped in the electron-transporting layer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11): 1364-1366.
- 杨惠山,程加力,赵毅,等. 利用电子传输层掺杂改善有机发光器件的效率[J]. *光子学报*, 2004, **33**(11): 1364-1366.
- [10] CUI Guo-Yu, LI Chuan-Nan, LI Tao, *et al.* Organic light-emitting device with LiN n-type doped electron injection layer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 194-198.
- 崔国宇,李传南,李涛,等. 采用 LiN n型掺杂层作为电子注入层的 OLED 器件研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 194-198.
- [11] PFEIFFER M, LEO K, ZHOU X, *et al.* Doped organic semiconductors: physics and application in light emitting diodes[J]. *Organic Electronics*, 2003, **4**(2-3): 89-103.
- [12] JIANG X Y, ZHANG Z L, CAO J, *et al.* White OLED with high stability and low driving voltage based on a novel buffer layer MoOx[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, **40**(18): 5553-5557.
- [13] BALDO M, ADACHI C, FORREST S. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation[J]. *Physical Review B*, 2000, **62**(16): 10967-10977.
- [14] GIEBINK N, FORREST S. Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes[J]. *Physical Review B*, 2008, **77**(23): 1-9.
- [15] CHEN P, XIE W, LI J, *et al.* White organic light-emitting devices with a bipolar transport layer between blue fluorescent and orange phosphorescent emitting layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(2): 023505-023505.
- [16] ZHENG T, CHOY W C H. High efficiency blue organic LEDs achieved by an integrated fluorescence-interlayer-phosphorescence emission architecture [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**(4): 648-655.
- [17] YOU H, DAI Y, ZHANG Z, *et al.* Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(2): 026105-026105.
- [18] BLOCHWITZ J, FRITZ T, PFEI M, *et al.* Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels[J]. *Organic Electronics*, 2001, **2**: 97-104.